

2/5/7

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

000872479

WPI Acc No: 1972-32458T/197220

Aminoethyl sulphonic acid prodn - from ethylene imine and sulphurous acid

Patent Assignee: SOGO YAKKO KK ,JAPAN CATA (SOGO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 72016807	B					197220 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6674703 A 19661115

Abstract (Basic): JP 72016807 B

Process comprises adding ethylene imine or ethylene imine aq. soln.

to aq. sulphurous acid to adjust to pH 4 - 7. in examples yields of 89%

and 95% (based on ethylene imine) were obtd.

Title Terms: AMINOETHYL; SULPHONIC; ACID; PRODUCE; ETHYLENE; IMINE;
SULPHUROUS; ACID

Derwent Class: E16

International Patent Class (Additional): C07C-000/00

File Segment: CPI

⑤Int.Cl.
C 07 c

⑥日本分類
16 B 71

日本国特許庁

⑪特許出願公告

昭47-16807

⑩特許公報

⑫公告 昭和47年(1972)5月17日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑭アミノエチルスルホン酸の製造方法

⑮特 願 昭41-74703
⑯出 願 昭41(1966)11月15日
⑰発明者 森茂和
川崎市登戸710
同 山岸康一
東京都世田谷区祖師谷2の41
同 平井満夫
吹田市千里山827の20
同 松本達郎
高槻市真上887の4
⑱出願人 相互薬工株式会社
相模原市淵野辺849
同 日本触媒化学工業株式会社
大阪市東区高麗橋5の1
代理人 新家正巳

発明の詳細な説明

本発明はアミノエチルスルホン酸の製造方法に関するものである。詳しくは、亜硫酸水溶液にエチレンイミンまたはエチレンイミン水溶液を接触させ、アミノエチルスルホン酸をきわめて容易に、しかも、安価に製造することを目的とするアミノエチルスルホン酸の改良された製造方法に関するものである。

本発明による方法の特徴とするところは、エチレンイミン水溶液に亜硫酸水溶液あるいは亜硫酸ガスを作用させるのではなく、逆に亜硫酸水溶液にエチレンイミンまたはエチレンイミン水溶液を接触させて、きわめて良好な収率でアミノエチルスルホン酸を生成させるものである。

従来知られているエチレンイミンと亜硫酸とから生成されるアミノエチルスルホン酸の製造法には、エチレンイミン水溶液に亜硫酸を作用させてアミノエチルスルホン酸を製造する方法(ケミンエ、ペリヒテ第21巻第2667~2668頁

(1888年)およびエチレンイミンの2~8%水溶液を冷却し、これに液温18℃を上限として亜硫酸ガスを急速に導入し、pHを5~6としたのち、液温を35~45℃に上昇させ、亜硫酸によりpHを6に補正し、ついで濃縮、精製してアミノエチルスルホン酸を製造する方法(特公昭40-23007号)のふたとおりがある。

前者の方法によると、理論的には目的物を生成するはずであるが、実際には、強塩基性であるエチレンイミンに、通常の方法で亜硫酸を接触させたのでは、エチレンイミンが酸性化合物によりはげしく重合を起すため、目的物は収率よく収得できず、工業的製造法としては不適当である。本発明者らの実験によると、比較例に示したように、低温でエチレンイミン水溶液の濃度および亜硫酸水溶液の濃度を低くしても、アミノエチルスルホン酸の収率は高々70~80%にすぎない。25~30℃という高温では、エチレンイミンの重合が起るため、アミノエチルスルホン酸の収率は非常に低くなった。

つぎに、前者の改良方法として、後者の方法が開発されているが、この方法も種々の欠点がある。まず第一に、この方法ではエチレンイミン水溶液を冷却し、これに液温18℃を上限として亜硫酸ガスを急速に導入することを特徴としているのである。ところが、エチレンイミン水溶液に亜硫酸ガスを導入すると、まず、エチレンイミンの酸性亜硫酸塩を生成し、ついで、これが開裂してアミノエチルスルホン酸を生成する。この場合、この中和反応および開裂反応は相当大きな発熱をとまうので、急激に亜硫酸ガスを導入すると、それにとまない急激に反応熱を発生する。したがって、亜硫酸ガスの導入期間中18℃以下に液温を保持しようとするれば、氷による直接冷却かブラインなどのような伝熱媒体による外部冷却かのいずれかの方法が必要である。しかしながら、氷による直接冷却の場合、多量の氷片を直接反応液に浮かべ

3

るため、反応終了後は液量が増加し、生成したアミノエチルスルホン酸の濃度が薄くなり、濃縮工程で不利となる。また、伝熱媒体による外部冷却の場合、単位時間当りの発熱量が大きいため、き

わめて大きな冷凍能力を持つ冷凍機を必要とし、設備費が高つく。

さらに、この方法は、亜硫酸ガスの吹込後のpHを厳密に5~6に調整しなければならないが、亜硫酸ガスを急激に導入するため、その操作が困難である。また、このようにpHの調整や反応温度の制御などが困難であるので、エチレンイミンの重合やその他の副反応が起るため、収率が低く、また、製品の純度も低いなどの諸欠点があつた。

本発明者らは、これら従来の方法の有する諸欠点を克服しようと種々研究を行つた結果、亜硫酸水溶液にエチレンイミンまたはエチレンイミン水溶液を接触させ、pH 4~7になるように調整することによりアミノエチルスルホン酸をきわめて良好な収率で生成することを見出し、本発明を完成したものである。

本発明方法は、従来公知の方法とはまったく異なり、酸性の亜硫酸水溶液に塩基性のエチレンイミンまたはエチレンイミン水溶液を添加してpHを4~7に調整してアミノエチルスルホン酸を生成させ、その反応液を適当な方法で濃縮、精製することからなるものである。

本発明方法は、従来法と比較して添加時間を任意に撰択できるが、このことは、低温の場合、つぎのような利点を有する。すなわち、エチレンイミン水溶液に亜硫酸ガスを急速に導入する場合のように、氷を反応液に直接浮べる必要もなく、また、ブラインなどのような伝熱媒体による外部冷却では大きな冷凍能力をもつ冷凍機をも必要としない。添加時間をあまり長くすると、伝熱媒体による外部冷却では冷凍能力の小さい冷凍機で充分であるが、単位時間当りの生産量が落ち、また添加時間があまり短いと、単位時間当りの生産量は上がるが、伝熱媒体による外部冷却では、冷凍能力の大きい冷凍機を必要とする。したがつて、適当な添加時間をえらべば、経済的に適度な大きさの冷凍機で充分である。添加時間は、亜硫酸水溶液およびエチレンイミンの濃度、反応温度、冷却能力などに応じて変りうるので、工業上最適の時間を選ぶことができる。

4

つぎに、反応温度の影響であるが、従来法のようにエチレンイミン水溶液に亜硫酸ガスまたは亜硫酸水溶液を導入した場合、少くとも液温を18℃を上限としそれ以下に抑える必要があつた。また、本発明者らの実験によると比較例に示すように、反応温度を25~30℃に保つてエチレンイミン水溶液に亜硫酸水溶液を接触させたのでは、エチレンイミンにたいするアミノエチルスルホン酸の収率はきわめて低い。しかるに、本発明方法における反応温度は、広い範囲において変えうる。そして、その好ましい範囲は約40℃以下であり、最も好ましい範囲は-10~+30℃である。すなわち、本発明方法によると驚くべきことに、たとえば、添加時間60分、反応温度25~30℃で行なつても従来法の低温(0~18℃)における場合より高い収率でアミノエチルスルホン酸がえられるのである。このように、本発明方法によれば、常温ないしそれ以上の温度でも、従来法以上の収率がえられることは工業的にきわめて有意義である。すなわち、従来法のように、氷による直接冷却または伝熱媒体による間接冷却を必要とせず、通常の冷却水による間接冷却で充分である。このことは設備費および動力費の面で工業的にきわめて有利である。

また、本発明方法を低温で行なつた場合、さらに収率が数パーセント向上し、さらに、高温で行なつた場合より亜硫酸水溶液の濃度およびエチレンイミンの濃度を高くすることができるので、濃縮工程で有利である。

亜硫酸水溶液の濃度は広い範囲で変えることができ、反応温度、エチレンイミン水溶液の添加時間、添加後のエチレンイミンまたはエチレンイミン水溶液と亜硫酸水溶液との混合状態などに左右され、一般に低温では高濃度、高温では低濃度である。通常は約5~20%である。エチレンイミン水溶液の濃度も亜硫酸水溶液の場合と同様広い範囲で変えることができ、エチレンイミン単独でもよいし、低濃度の水溶液の状態でもよい。これらは反応温度、添加時間、亜硫酸水溶液の濃度、添加後のエチレンイミンまたはエチレンイミン水溶液と亜硫酸水溶液との混合状態などによつて決る。通常は、20~100%である。

本発明方法によるpHの調整は厳密に行なう必要はなく、エチレンイミンまたはエチレンイミン

水溶液の添加終了後、反応液をpH 4~7に調整すればよいので、その操作はきわめて簡単である。

アミノエチルスルホン酸の収率は、エチレンジイミンまたはエチレンジイミンの水溶液の添加時間および濃度、反応温度、添加後のエチレンジイミンまたはエチレンジイミン水溶液と亜硫酸水溶液との混合状態などにより左右される。これらの因子は互に有機的に関連しているので、これらを考慮して最適条件を撰択すればよい。

以上説明したように、本発明方法が多くの利点を有するのは、反応途中、反応液中に添加したエチレンジイミンにたいして酸性の亜硫酸がかならず過剰に存在し、添加したエチレンジイミンは直ちに亜硫酸と反応してエチレンジイミンの酸性亜硫酸塩を生成するため、液中には遊離のエチレンジイミンがほとんど存在せず、エチレンジイミンの重合が生じないためであると思われる。

本発明方法において、亜硫酸水溶液にエチレンジイミンまたはエチレンジイミン水溶液を添加し、pH 4~7になるように調整したら、反応液をさらに数時間、攪拌または放置すると、この間に反応は完結する。さらに長時間放置すれば結晶が析出するが、また、反応液を濃縮することによってもアミノエチルスルホン酸の結晶が析出する。必要により、これらを水などにより再結晶させると高純度のアミノエチルスルホン酸が高収率で取得できる。

このように、添加順序を従来法とまったく逆に行うと、驚くべきことに、エチレンジイミンにたいするアミノエチルスルホン酸の収率が飛躍的に増大し、しかも亜硫酸水溶液にエチレンジイミンまたはエチレンジイミン水溶液を添加する時間を任意に撰択でき、反応温度による影響をあまり受けない。また、エチレンジイミンと亜硫酸との等モル反応をきわめて容易に行なうことができる。

以上説明してきた本発明の主旨を、工業的に具体化する方法には種々の方法が考えられるが、亜硫酸水溶液にエチレンジイミンを反応させる工程は、大別すると回分式と連続式とがある。回分式の例としては、まず、はじめに、反応器に一回の反応に必要な量の亜硫酸水溶液を入れ、ついでエチレンジイミンまたはエチレンジイミン水溶液を添加していき、最終的にpHが4~7になるように調節していく方法であり、また、反応液のpHが7以上

にならないように、亜硫酸水溶液およびエチレンジイミンまたはエチレンジイミン水溶液をそれぞれ別々に断続的に加えて、最終的にpHが4~7になるように調整していく方法も可能である。連続式では、たとえば、定量ポンプなどにより、亜硫酸水溶液およびエチレンジイミンまたはエチレンジイミン水溶液を連続的に反応器に加える。このとき、亜硫酸がエチレンジイミンにたいして絶えず、化学量論的に過剰になるように添加し、そして、最終的には、pHが4~7になるように亜硫酸水溶液を加えて調整し、反応を行なう方法がある。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに1 1.8%の亜硫酸水溶液560gを入れ、これを氷浴中に浸して-3~0℃に冷却し、攪拌しながら滴下ロートより4 9.3%のエチレンジイミン水溶液8 6.2gを約60分間にて滴下し、pHを5.4に調整した。滴下終了後、さらに液温を-3~0℃に保ちながら2時間攪拌を続けた。反応終了後の反応液をさらに約10時間放置したのち濃縮し、析出するアミノエチルスルホン酸を濾取し、純水により再結晶することにより高純度アミノエチルスルホン酸1 1 7.5gをえた。これはエチレンジイミンにたいして収率95.0%である。このものの分解点は315℃であつた。

実施例 2

実施例1と同様の方法により、1 0.9%の亜硫酸水溶液580gに3 0.6%のエチレンジイミン水溶液1 3 3.6gを添加した。滴下終了後のpHは6.1であつた。実施例1と同様にしてえたアミノエチルスルホン酸の取得量は1 1 0.7gであり、これはエチレンジイミンにたいして収率93.0%である。このものの分触点は315℃であつた。

比較例 1

実施例1の装置を使用し、3 0.6%のエチレンジイミン水溶液1 3 7gを-3~0℃に冷却し、攪拌しながら1 0.9%の亜硫酸水溶液5 8 5gを滴下ロートより約60分間にて滴下し、pHを5.7に調整したのち、実施例1と同様の操作により、アミノエチルスルホン酸9 5.0gをえた。これはエチレンジイミンにたいし収率78%である。この

ものの分解点は305℃であつた。

実施例 3

実施例1と同じ装置を用い、5.8%の亜硫酸水溶液1100gを25~30℃に保ち、攪拌しながら、これに分液ロートより、27.0%のエチレンイミン水溶液150.5gを約60分間にて滴下し、pHを5.3に調整した。滴下終了後、さらに液温を25~30℃に保ちながら約2時間、反応液の攪拌を続けた。その後、室温にて約10時間放置し、実施例1と同様にして105.3gのアミノエチルスルホン酸をえた。これはエチレンイミンにたいし収率89.2%である。このものの分解点は315℃であつた。

比較例 2

実施例1と同じ装置を用い、27.0%のエチレンイミン水溶液150gを25~30℃に保ち、攪拌しながら、これに5.8%の亜硫酸水溶液1100gを滴下ロートより約60分間にて滴下し、pHを5.6に調整し、実施例3と同様にしてアミノエチルスルホン酸59.0gをえた。これはエチレンイミンにたいし収率50.1%である。このものの分解点は305℃であつた。

実施例 4

実施例1と同じ装置を用い、5.8%の亜硫酸水溶液1100gを-3~0℃に保ち、よく攪拌しながら、これに純度95%のエチレンイミン43.7gを滴下ロートより約90分間にて滴下し、

pHを6.0に調整した。滴下終了後、液温を-3~0℃に保ちながら、さらに2時間攪拌を行なつた。攪拌終了後、反応液を直ちに濃縮し、析出するアミノエチルスルホン酸を濾取し、純水により再結晶することにより高純度のアミノエチルスルホン酸106.0gをえた。これはエチレンイミンにたいし収率88%である。このものの分解点は315℃であつた。

実施例 5

10%の亜硫酸水溶液および50%のエチレンイミン水溶液をそれぞれ-3~0℃に冷却しておく。これらを別々の定量ポンプを通じて、それぞれ1.0kg/hrおよび1.34kg/hrの供給速度で連続的に混合槽に供給した。ここで充分混合したのち、混合槽からpH調整槽に連続的に送つた。ここでは、さらに、50%のエチレンイミン水溶液を0.13kg/hrの速度で供給し、pHを6.0に調整した。そのご、50℃の温度にして2時間この温度に保つた。さらに、この液を濃縮し、析出するアミノエチルスルホン酸を濾取し、純水により再結晶すると、高純度アミノエチルスルホン酸が2.04kg/hrの割合でえられた。

特許請求の範囲

1 亜硫酸水溶液にエチレンイミンまたはエチレンイミン水溶液を添加して、pHが4~7になるように調整することを特徴とするアミノエチルスルホン酸の製造方法。